

Список літератури: 1. Каолины Украины: справочник / [под ред. *Ф.Д. Овчаренко*]. – К.: Наукова думка, 1982. – 366 с. 2. Месторождения каолинов СССР: энциклопедия. – М.: «Недра», 1974. – 248 с. 3. Сырье глинистое для производства строительных материалов. Классификация: ДСТУ Б.В.2.7-60-97. – [Введен 1997-07-01]. – К.: Государственный комитет Украины по делам градостроительства и архитектуры, 1997. – 12 с. 4. *Солодкий Н.Ф.* Щелочные каолины Урала / *Н.Ф. Солодкий, М.Н. Солодка, А.С. Шамриков* // Стекло и керамика. – 2001. – № 6. – С. 28 – 29. 5. *Августиник А.И.* Керамика / *А.И. Августиник*. – Л.: Стройиздат, 1975. – 592 с. 6. *Дудеров Г.Н.* Зависимость растворимости глинозема, кварца и каолинового шамота в полевошпатовом расплаве от температуры обжига смесей / *Г.Н. Дудеров, Чжан Сий-Цюю* // Стекло и керамика. – 1962. – № 7. – С. 25 – 29. 7. *Коледа В.В.* Влияние степени помола песка на свойства фарфора низкотемпературного обжига / *В.В. Коледа, Т.А. Шевченко, Е.С. Михайлюта* // Вопросы химии и химической технологии. – 2006. – № 4. – С. 52 – 55. 8. *Ходаковська Т.В.* Хіміко-мінералогічний склад та кераміко-технологічні властивості каоліну майдан-вільського родовища / *Т.В. Ходаковська, І.В. Огороднік, Н.Д. Дмитренко* // Будівельні матеріали, вироби та санітарна техніка. – 2005. – № 20. – С. 37 – 39. 9. *Шапалов Н.А.* Разжижение керамического шликера комплексными добавками / [*Н.А. Шапалов, А.А. Слюсарь, О.А. Слюсарь и др.*] // Стекло и керамика. – 2005. – № 8. – С. 24 – 25.

Надійшла до редколегії 25.10.11

УДК 541.515

А.Б. ЦЕЛИЩЕВ, канд. техн. наук, доц.,
М.Г. ЛОРИЯ, канд. техн. наук, доц.,
И.И. ЗАХАРОВ, докт. хим. наук, проф., ТИ ВУНУ им. В. Даля,
Северодонецк

АНАЛИЗ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ ГИДРОКСИЛЬНОГО РАДИКАЛА

В статті виконано аналіз фізико-хімічних методів отримання гідроксильного радикалу. На підставі цього аналізу зроблено висновок, що для реалізації процесу прямої конверсії метану в метанол у «м'яких» умовах найбільш доцільно використовувати фотоліз ОН-вмістних сполук та кавітацію. На підставі експериментальних даних оцінено ефективність використання для цієї мети фотолізу.

В статье выполнен анализ физико-химических методов получения гидроксильного радикала. На основании этого анализа сделан вывод что для реализации процесса прямой конверсии метана в метанол в "мягких" условиях наиболее целесообразно использовать фотоліз ОН-содержащих соединений и кавитацию. На основании экспериментальных данных оценена эффективность использования для этой цели фотоліза.

The analysis of physics-chemical methods of a hydroxyl radical generation is presented in the article. On the basis of this analysis a conclusion is done, that for realization of process of direct conversion of meth-

ane to methanol in the «soft» conditions it is the most expedient to use the photolysis of OH-content substances and them cavitation. On the basis of experimental data an efficiency of the use for this purpose of photolysis is estimated.

Введение. Одной из основных задач современной химической технологии является создание высокоселективных одностадийных процессов получения GTL-продуктов (gas-to-liquid) – производных природного газа. Как показано в ряде работ [1 – 4] основной проблемой при переработке алканов является их активация в мягких условиях (температура до 100 °С и атмосферное давление).

В природе активация самого устойчивого представителя семейства алканов – метана (сток в верхних слоях атмосферы) происходит путем его взаимодействия с гидроксильным радикалом [5]. Учитывая это, разумно предположить, что именно с использованием этой реакции следует реализовать процесс превращения алканов в GTL-продукты. Следовательно, для реализации предложенной в [6] прямой конверсии метана в метанол, необходим устойчивый источник гидроксильных радикалов.

Целью работы является анализ способов получения гидроксильного радикала и возможность их использования при реализации технологии прямой конверсии метана в метанол в «мягких» условиях.

Основная часть. Рассмотрим известные способы получения гидроксильного радикала и возможность их применения для получения гидроксильного радикала в технологии прямой конверсии алканов в метанол в «мягких» условиях.

Среди методов, которые можно использовать для получения стабильного генератора гидроксильных радикалов (рис. 1) следует обратить особое внимание на получение радикалов путем воздействия электромагнитных полей на вещества, содержащие *ОН* группы. Отдельно следует выделить радиолиз, фотолиз в ультрафиолетовом, видимом и инфракрасном диапазонах длин волн и коронный разряд.

Радиолиз – химическое или физико-химическое превращение вещества под действием ионизирующих излучений.

Наиболее изучен на сегодняшний день процесс радиолиза воды. Передача воде энергии ионизирующего излучения происходит за 10^{-16} – 10^{-18} секунды. При этом возникают возбужденные молекулы воды H_2O^* , ионы H_2O^+ и вторичные электроны.

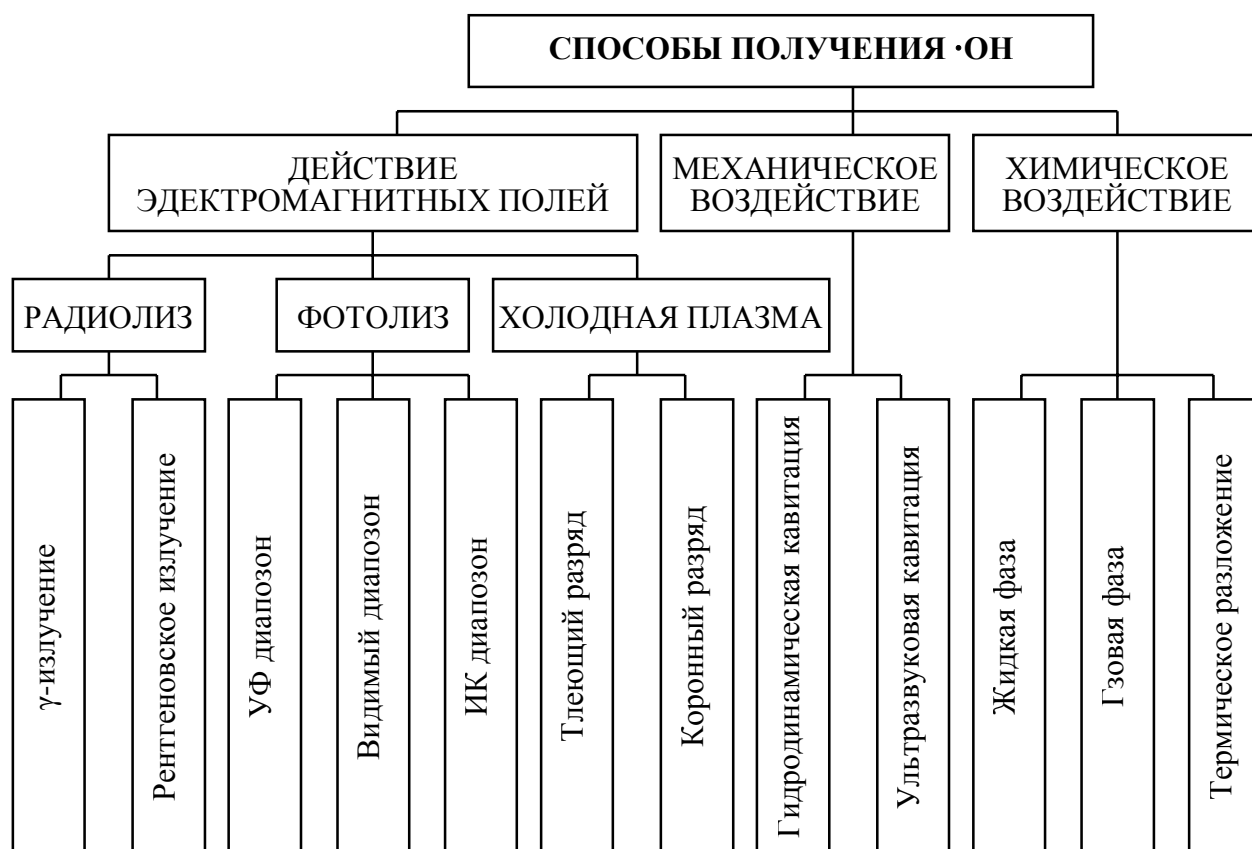


Рис. 1. Способы получения гидроксильного радикала воздействием на соединения, содержащие ОН группы.

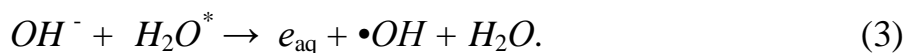
Последние, обладая значительной энергией, ионизируют и возбуждают несколько молекул воды. В конечном итоге в случае гамма-, рентгеновского или электронного излучений образуются отдельные изолированные ионы ионизированных и возбужденных молекул. Примерно через $10^{-13} - 10^{-14}$ с происходит диссоциация положительного иона с образованием гидроксильного радикала [7, 8]:



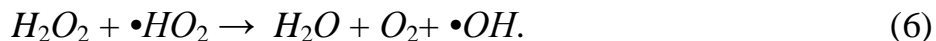
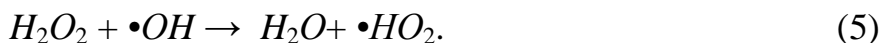
Известны многочисленные доказательства образования гидратированного электрона e_{aq} при радиоллизе воды [9]. Гидратированный электрон обладает высокой реакционной способностью. Он способен взаимодействовать с молекулой воды по следующей реакции [10].



При взаимодействии иона OH^- с возбужденной молекулой воды образуется гидроксильный радикал [11]:

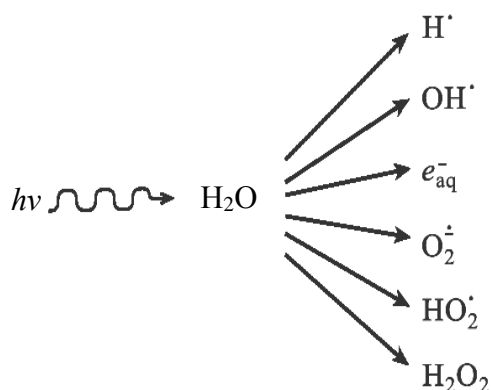


При радиоллизе воды также возможно образование вторичных свободных радикалов и гидропероксидов по следующему механизму:



В целом, продукты радиоллиза воды представлены на рис. 2.

Как видно, среди продуктов радиоллиза есть и радикалы (радикал водорода $\bullet\text{H}$, гидроксильный радикал $\bullet\text{OH}$, супероксидный радикал $\bullet\text{O}_2^-$ и перекисный радикал $\bullet\text{HO}_2$), и нерадикальные продукты (гидратированный электрон e_{aq}^- и перекись водорода H_2O_2). Гидроксильный радикал $\bullet\text{OH}$ является



мощным окислителем и считается наиболее химически активным продуктом радиоллиза воды.

Использование радиоллиза для получения гидроксильного радикала в промышленных условиях осложнено тем, что:

- во-первых, на промплощадке необходимо иметь источник ионизирующего излучения;

Рис. 2. Продукты радиоллиза воды

- во-вторых, кроме гидроксильного радикала в процессе радиоллиза воды образуется еще ряд очень активных радикалов, что в случае реализации технологии прямой конверсии алканов в метанол приведет к образованию побочных продуктов;

- в-третьих, полученные продукты потребуют дополнительной радиационной очистки, стоимость которой очень велика.

Из сказанного следует сделать вывод о том, что процесс радиоллиза воды не реально в сегодняшних условиях использовать для построения технологического процесса.

Фотолиз. Значительно больший интерес представляет фотолиз различного рода веществ, содержащих OH группу.

В зависимости от используемого диапазона, следует выделить фотолиз в различных областях спектра – в ультрафиолетовой, в видимой и в инфракрасной. Фотолиз в ультрафиолетовой области спектра следует в свою очередь разделить на фотолиз в ближнем ультрафиолете ($250 \text{ нм} \leq \lambda \leq 400 \text{ нм}$) и в вакуумном (жестком) ультрафиолете ($\lambda \leq 250 \text{ нм}$).

Фотохимическая конверсия метана в метанол [12], в основу которой положен процесс фотолиза паров воды, предложенная 20 лет назад, успешного продолжения не получила.

Это связано с тем, что генерация гидроксильных радикалов при фотолизе паров воды требует очень жесткого УФ-излучения ($\lambda < 250 \text{ нм}$). Так как кварцевое стекло «прозрачно» для УФ-излучения начиная с $\lambda \approx 250 \text{ нм}$, авторы [12] поместили источник излучения вовнутрь реактора, что с технологической точки зрения практически неприемлемо.

Чтобы вынести источник УФ-излучения из реактора надо найти способ генерации гидроксильных радикалов при фотолизе воды или какого-либо другого вещества более «мягким» УФ-излучением с $\lambda > 250 \text{ нм}$. Как отмечается в работе [3], именно этой проблеме и были посвящены исследования по фотохимической конверсии метана в метанол в последние 20 лет.

Авторы [3] надеются, что разработка новых полупроводниковых фотокатализаторов позволит проводить процесс получения гидроксильного радикала при облучении в *видимой* области, вместо *ультрафиолетовой*.

В работе [13] описан механизм фото-разложения паров азотной кислоты в ближнем ультрафиолетовом диапазоне ($\lambda < 335 \text{ нм}$).



Для технической реализации данного процесса могут быть использованы промышленно выпускаемые ртутные лампы, например, ДРТ-100, и кварцевые стекла, например, КУ-1.

В работе [14] описан механизм фото-разложения азотной кислоты в видимой и инфракрасной областях спектра с помощью лазеров.

Получение гидроксильного радикала путем фотолиза соединений, содержащих *ОН* группу, на наш взгляд является наиболее привлекательным способом для реализации технологии конверсии метана в метанол в «мягких» условиях.

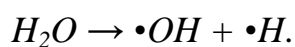
Реакции в холодной плазме. Одним из наиболее исследованных процессов является электролиз в тлеющем разряде (Glow Discharge Electrolysis,

GDE). Первых исследователей поразили необычный характер химических превращений, а также значительное превышение выхода реакции над Фарадеевским процессом (выход оказался существенно больше 1 акта реакции на один прошедший в цепи электрон) [15 – 17]. Электрический разряд зажигался между анодом и электролитом. Основными продуктами реакций в чистой воде являлись водород, кислород и перекись водорода [18].

Выход H_2O_2 составлял 0,6 – 0,8 моль/(моль электронов) (или 0,6 – 0,8 молекул на один прошедший в цепи электрон). Отметим, что Фарадеевский выход равен 0,5. Установлено, что выход перекиси водорода не зависит от тока разряда, давления и состава газа, объема анолита, от формы и материала анода, площади поверхности электролита, перемешивания электролита, от состава и концентрации электролита, если раствор в процессе обработки остается нейтральным или кислым. В щелочной среде перекись водорода не образуется. Указанные особенности позволили сделать вывод, что механизм химических превращений под действием тлеющего разряда связан с образованием радикалов $\bullet OH$ при распаде молекул воды в области катодного падения потенциала над поверхностью воды. Механизм электролиза в тлеющем разряде, основанный на образовании радикалов $\bullet OH$, анализировался в работе [19].

Разновидностью электролиза под действием электрического тока является контактный электролиз в тлеющем разряде (Contact Glow Discharge Electrolysis, CGDE) [20, 21]. В отечественной литературе этот процесс связывается в первую очередь с микроразрядами, наблюдаемыми на аноде [22].

Процесс отличается от рассмотренного выше электролиза в тлеющем разряде тем, что анод тоже погружен в жидкость. С ростом приложенного к электродам напряжения ток через раствор возрастает, однако при напряжении 40 – 50 В ток резко падает, потом снова медленно возрастает, достигая минимума при напряжении ~ 400 В. С дальнейшим ростом напряжения ток увеличивается незначительно. На аноде появляются газовые пузырьки, в которых наблюдается свечение. Механизм химических процессов в анодных микроразрядах такой же как и при электролизе в тлеющем разряде и связан с образованием свободных радикалов при разрушении молекулы воды [23]



Выход образования перекиси водорода может составлять около 1/100 эВ [23], сообщалось о получении выхода радикалов $\bullet OH$ порядка 3

1/100 эВ [24], выходы разрушения углеводов достигают 3 – 5 1/100 эВ [25, 26].

Коронный разряд возникает под действием импульса напряжения амплитудой не менее 25 кВ с длительностью переднего фронта ~ 50 нс. Импульс высокого напряжения по кабелю подается на электрод, расположенный над поверхностью воды. Дно сосуда с водой электрически соединяется с оплеткой кабеля. Расстояние от электрода до поверхности воды достаточно велико. Например, при амплитуде высокого напряжения 75 кВ расстояние между электродом и поверхностью воды ~ 55 мм. Под действием импульса высокого напряжения в газовой фазе в присутствии кислорода образуются те же активные частицы, что и в тлеющем разряде. Кроме того, дополнительно образуется озон. Выход озона и активных частиц зависит от полярности импульса высокого напряжения [27 – 29]. Выход озона больше для положительного импульса и достигает 2,6 1/100 эВ, выход радикалов •ОН больше для отрицательного импульса и достигает 1,4 1/100 эВ [30]. Если в газовой фазе инертный газ, активные частицы не образуются. Исследовался стримерный коронный разряд для случая, когда разрядный электрод был погружен в жидкость (разряд только в жидкости), а также в случае, когда оба электрода были металлическими и очистке подвергался воздух [31, 32].

Механическое воздействие. Под кавитацией в жидкости понимают образование заполненных паром и газом полостей или пузырьков при локальном понижении давления в жидкости до давления насыщенных паров. Соотношение содержания газа и пара в полости может быть различным (теоретически от нуля до единицы). В зависимости от концентрации пара или газа в полости их называют паровыми или газовыми [33, 34].

Необходимо отметить, что понижение давления в жидкости до давления насыщенных паров возможно также при кипении или вакуумировании жидкости. Но эти процессы распространяются по всему объему жидкости в отличие от кавитации, которая имеет ограниченную область. Различают *гидродинамическую кавитацию*, возникающую за счет местного понижения давления в потоке жидкости при обтекании твердого тела, и *акустическую кавитацию*, возникающую при прохождении через жидкость акустических колебаний. Акустическая кавитация представляет собой эффективное средство концентрации энергии звуковой волны низкой плотности в высокую плотность энергии, связанную с пульсациями и схлопыванием кавитационных пузырьков [35].

Общая картина образования кавитационного пузырька представляется в следующем виде. В фазе разрежения акустической волны в жидкости образуется разрыв в виде полости, которая заполняется насыщенным паром данной жидкости. В фазе сжатия под действием повышенного давления и сил поверхностного натяжения полость захлопывается, а пар конденсируется на границе раздела фаз. Через стены полости в нее диффундирует растворенный в жидкости газ, который затем подвергается сильному адиабатическому сжатию. В момент схлопывания, давление и температура газа достигают значительных величин (по некоторым данным до 100 МПа и 1000 °С).

Модель физико-химических процессов, происходящих в кавитационном пузырьке и прилегающем к нему объеме жидкости, представляют в следующем виде [36]. В кавитационную полость могут проникать пары воды, растворенные газы, а также вещества с высокой упругостью пара и не могут проникать ионы или молекулы нелетучих растворенных веществ.

Выделяющейся в процессе схлопывания пузырька энергии достаточно для возбуждения, ионизации и диссоциации молекул воды, газов и веществ с высокой упругостью пара внутри кавитационной полости.

На этой стадии любой из присутствующих газов является активным компонентом, участвуя в передаче энергии возбуждения, перезарядке и других процессах. Действие звукового поля на вещества, проникающие в полость, является непосредственным, прямым, причем действие активных газов O_2 , H_2 и N_2 в кавитационной полости двойственное:

- во-первых, O_2 и H_2 участвуют в реакциях трансформирования радикалов:



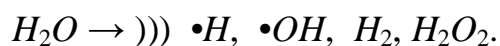
а N_2 – в газовых звукохимических реакциях, конечным результатом которых является фиксация азота:



- во-вторых, химически активные газы, проникая в кавитационную полость, участвуют, так же как и благородные газы, в передаче энергии электронного возбуждения молекулам воды, а также в процессе перезарядки. Здесь символом $)))$ обозначено химическое действие звука.

При схлопывании кавитационного пузырька в раствор переходят радикалы $\bullet H$, $\bullet OH$, ионы и электроны малой энергии, образовавшиеся в газовой фазе при расщеплении молекулы H_2O и веществ с высокой упругостью пара, продукты их взаимодействия и частичных рекомбинаций, а также метастабильные возбужденные молекулы H_2O^* .

Суммарную схему кавитационного расщепления молекул воды представляют в следующем виде:



Возникающие в системе активные частицы после перехода в раствор сольватируются и реагируют с растворенными веществами.

На этой стадии, когда осуществляются косвенные действия акустических колебаний, на ход процесса могут оказывать влияние практически только химически активные газы – O_2 и H_2 .

В конечном счете, воздействие кавитации на водные растворы сводится к единственному процессу – расщеплению молекул воды в кавитационных пузырьках.

Независимо от природы растворенных веществ, звук действует на одно вещество – на воду, что приводит к изменению ее физико-химических свойств: увеличению pH , электропроводности воды, увеличению числа свободных ионов и активных радикалов, структуризации и активации молекул.

Анализируя кавитационные процессы, следует отметить, что энергии, выделяющейся в процессе схлопывания пузырька при ультразвуковой кавитации, достаточно для возбуждения, ионизации и диссоциации молекул воды, газов и веществ с высокой упругостью пара внутри кавитационной полости.

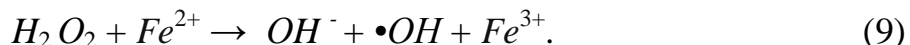
При схлопывании кавитационного пузырька в раствор переходят радикалы $\bullet H$, $\bullet OH$, ионы и электроны малой энергии, образовавшиеся в газовой фазе при расщеплении молекулы H_2O и веществ с высокой упругостью пара, продукты их взаимодействия и частичных рекомбинаций, а также метастабильные возбужденные молекулы H_2O [33, 34, 37].

Энергетическое воздействие, которое возникает в случае гидродинамической кавитации, существенно меньше, чем в случае ультразвукового воздействия. Его недостаточно для эффективного протекания процесса гомолитической диссоциации воды, однако, вполне достаточно для диссоциации перекиси водорода H_2O_2 [38]. Данный процесс мы также рассматриваем как

перспективный источник гидроксильных радикалов для прямого превращения алканов в метанол в «мягких» условиях.

Химическое воздействие. Образование радикалов $\bullet OH$ при взаимодействии перекиси водорода с ионами двухвалентного железа (реакция Фентона) давно известно и широко применяется на практике [39, 40].

Упрощенно реакция Фентона описывается следующим образом:



Реакция наиболее эффективно идет в кислой среде $pH \sim 3$.

Соотношение концентраций ионов железа и перекиси водорода в растворе $[Fe(II)]/[H_2O_2] \geq 0,2$. Современное состояние представлений о реакции Фентона дано в [41], а ее применение для очистки сточных вод приводится в работах [42, 43]. Через бак, наполненный железными опилками, пропускается очищаемая вода, в которую добавляется перекись водорода. Двухвалентное железо можно вводить в раствор в виде $FeSO_4$ [44]. В газовой фазе большой интерес представляет реакция фотовозбужденной радикалоподобной молекулы NO_2^* с молекулой воды:



Возможность протекания подобной реакции подтверждена в работе [45] с использованием пульсационного лазера и резонансного флуоресцентного оборудования, а также квантово-химических расчетов [46]. Показана большая способность воды к подобной реакции.

Термическое воздействие. В патенте [47] описывается способ и установка, реализующая термическое разложение перекиси водорода. Перекись водорода предварительно нагретая до температуры $140^\circ C$, через сопло подается на покрытую слоем катализатора металлическую поверхность, нагретую до температуры $200 - 500^\circ C$. При этом происходит термическое разложение перекиси водорода на два гидроксильных радикала по реакции



Предложенная установка позволяет безопасно работать с концентрированной перекисью водорода (концентрация 50 % и более). Полученный же таким образом гидроксильный радикал использовался авторами для окисления монооксида азота.

Еще одним источником получения гидроксильного радикала путем термического воздействия является разложение пироксизотистой кислоты [48]:



Экспериментальная часть. В работах [49 – 51] описан реактор и установка для проведения процесса «прямой» конверсии метана в метанол. Гидроксильный радикал получается в результате фотолиза азотной кислоты в ближнем ультрафиолетовом диапазоне. В качестве источника ультрафиолетового излучения использовалась ртутная лампа высокого давления. Согласно предложенному механизму процесса, один образовавшийся в результате фото-разложения азотной кислоты гидроксильный радикал приводит к образованию одной молекулы метанола. За один час работы лабораторной установки образуется 200 мл 1.6 % раствора метанола в воде. Это соответствует 0.1 моллю или же $\sim 6 \cdot 10^{22}$ молекул метанола. Количество излучаемых фотонов в диапазоне ($300 \text{ нм} < \lambda < 330 \text{ нм}$) за один час составляет $\sim 5 \cdot 10^{24}$.

Сопоставление количества излучаемых фотонов с количеством образовавшихся молекул метанола показывает, что количество фотонов практически на два порядка больше, чем количество образовавшихся молекул метанола. Это говорит о том, что способ прямой конверсии метана в метанол в «мягких» условиях можно интенсифицировать в сторону увеличения количества получаемого метанола. Сделать это можно, например, увеличивая расходы реагентов. С другой стороны известно, что ртутные лампы являются не самыми эффективными источниками. Излучаемая энергия в интересующем нас диапазоне составляет порядка 1% от общей потребляемой мощности. Поэтому для оптимизации экономических показателей предлагаемого способа наиболее целесообразно использовать, например, твердотельные сверхяркие ультрафиолетовые светодиоды.

Вывод.

Проведенный анализ способов получения гидроксильного радикала для реализации прямой конверсии метана в метанол в «мягких» условиях показал, что наиболее привлекательным способом является фотолиз соединений, содержащих *ОН* группы, в видимом и ультрафиолетовом диапазоне излучения.

Для его реализации и исследования существуют широко распространенные технические средства и аналитическая база.

Список литературы: 1. *Shilov A.E.* Activation and Catalytic Reactions of Saturated Hydrocarbons in the Presence of Metal Complexes / *A.E. Shilov, G.B. Shul'pin.* – Dordrecht: Kluwer Academic Publishers. – 2000. – 232 p. 2. *Арутюнов В.С.* Окислительная конверсия метана / *В.С. Арутюнов, О.В. Крылов* // *Успехи химии.* – 2005. – Т. 74, № 12. – С. 1216 – 1245. 3. *Taylor C.E.* Methane conversion via photocatalytic reactions / *C.E. Taylor* // *Catalysis Today.* – 2003. – Vol. 84. – P. 9 – 15. 4. *Розовский А.Я.* Теоретические основы процесса синтеза метанола / *А.Я. Розовский, Г.И. Лин.* – М.: Химия. – 1990. – 272 с. 5. *Warneck P.* Chemistry of the Natural Atmosphere / *P. Warneck.* – N.-Y.: Acad. Press. – 1988. – 757 p. 6. *Целищев А.Б.* Физико-химические основы фото-автокаталитического процесса окисления метана в метанол / *[А.Б. Целищев, О.И. Захарова, М.Г. Лория, И.И. Захаров]* // *Вопросы химии и химической технологии.* – 2009. – № 4. – С. 43 – 55. 7. *Тальрозе В.Л.* Импульсный метод определения констант скоростей элементарных ионно-молекулярных процессов / *В.Л. Тальрозе, Е.Л. Франкевич* // *ЖФХ.* – 1960. – Т. 34. – С. 2709 – 2712. 8. *Ли Д.Е.* Действие радиации на живые клетки / *Д.Е. Ли.* – М.: Атомиздат. – 1963. – 288 с. 9. *Пукаев А.К.* Первичные продукты радиолиза воды / *А.К. Пукаев, Б.Г. Ершов* // *Успехи химии.* – 1967. – Т. 36. – С. 1427 – 1459. 10. *Matheson M.S.* The structure of the gene for ribosomal protein alfa 5 in the archaebacterium *Sulfolobus acidocaldarius* / *M.S. Matheson, J. Rabani* // *J. Phys. Chem.* – 1965. – № 69. – P. 1324 – 1341. 11. *Dainton F.S.* The effect of pH on the radical yields in the γ -radiolysis of aqueous systems / *F.S. Dainton, W.S. Watt* // *Nature.* – 1962. – Vol. 195. – P. 1294 – 1296. 12. *Ogura K.* Photochemical conversion of methane / *K. Ogura, M. Kataoka* // *J. Molec. Catal.* – 1988. – Vol. 43. – P. 371 – 379. 13. *Johnston H.* Gas-phase ultraviolet absorption spectrum of nitric acid vapor / *H. Johnston, R. Graham* // *J. Phys. Chem.* – 1973. – Vol. 77. – P. 62 – 63. 14. *Donaldson D.J.* Atmospheric Radical Production by Excitation of Vibrational Overtones via Absorption of Visible Light / *[D.J. Donaldson, G.J. Frost, K.H. Rosenlof et al.]* // *Geophys. Res. Lett.* – 1997. – Vol. 24. – P. 2651 – 2654. 15. *Carl S.A.* OH kinetics and photochemistry of HNO_3 in the presence of water vapor / *[S.A. Carl, T. Ingham, G.K. Moortgat, J.N. Crowley]* // *Chem. Phys. Lett.* – 2001. – Vol. 341. – P. 93 – 98. 16. *Павлов В.И.* Электролиз при последовательном прохождении тока через газовую и жидкую фазы / *[В.И. Павлов, Н.А. Залесский, М.А. Еремеев, Х.В. Шифрин]* // *Известия академии наук СССР. Отделение химических наук.* – 1944. – № 5. – С. 309 – 338. 17. *Denaro A.R.* Glow-discharge electrolysis in aqueous solutions / *A.R. Denaro, A. Hickling* // *J. of the Electrochemical Society.* – 1958. – Vol. 105, № 6. – P. 265 – 278. 18. *Devies R.A.* Glow-discharge electrolysis. Part I. The anodic formation of hydrogen peroxide in inert electrolytes / *R.A. Davies, A. Hickling* // *J. Chem. Soc.* – 1952. – P. 3595 – 3612. 19. *Hickling A.* Glow-discharge electrolysis / *A. Hickling, M.D. Ingram* // *J. Electroanal. Chem.* – 1964. – Vol. 8. – P. 65 – 83. 20. *Hickling A.* Electrochemical processes in glow discharge at the gassolution interface / *A. Hickling* // *Modern aspects of electrochemistry.* – 1971. – Vol. 6. – P. 329 – 347. 21. *Sengupta S.K.* Contact glow discharge electrolysis: a study of its chemical yields in aqueous inert-type electrolytes / *S.K. Sengupta, O.P. Singh* // *J. of Electroanalytical Chemistry.* – 1994. – Vol. 369. – P. 113 – 121. 22. *Баковец В.В.* Плазменно-электролитическая анодная обработка металлов / *В.В. Баковец, О.В. Поляков, И.П. Долговесова.* – Новосибирск: Наука. Сибирское отделение. – 1991. – 164 с. 23. *Sen Gupta S.K.* Chemical effects of anodic contact glow discharge electrolysis in aqueous formic acid solutions: formation of oxalic acid / *S.K. Sen Gupta, R. Singh, A.K. Srivastava* // *Indian Journal of Chemistry.* – 1995. – Vol. 34A, June. – P. 459 – 471. 24. *Поляков О.В.* Некоторые закономерности воздействия микроразрядов на электролит / *О.В. Поляков, В.В. Баковец* // *Химия высоких энергий.* – 1983. – Т. 17, № 4. – С. 291 – 300. 25. *Бугаенко Л.Т.* О возможности использования анодного микроразряда для очистки воды от органических примесей / *[Л.Т. Бугаенко, Т.А. Калинина, Г.В. Ковалев, А.М. Сизиков]* // *Химия высоких энергий.* – 2003. – Т. 37, № 5. – С. 397 – 408. 26. *Калинина Т.А.* Разрушение водной эмульсии пентадекана анодным микроразрядом. Сравнение с другими алканами / *[Т.А. Калинина, Л.Т. Бугаенко, Г.В. Ко-*

валев, А.М. Сизиков] // Химия высоких энергий. – 2004. – Т. 38, № 2. – С. 147 – 156. **27.** Joshi A.A. Formation of hydroxyl radicals, hydrogen peroxide and aqueous electrons by pulsed streamer corona discharge in aqueous solution / [A.A. Joshi, B.R. Locke, P. Arce, W.C. Finney] // J. Hazard. Mat. – 1995. – Vol. 41. – P. 3 – 18. **28.** Šunka P. Generation of chemically active species by electrical discharges in water / [P.Šunka, V.Babický, M.Člupek et al] // Plasma Sources Sci. Technol. – 1999. – Vol. 8. – P. 258 – 267. **29.** Hoeben W.F. Gas phase corona discharges for oxidation of phenol in an aqueous solution / [W.F.Hoeben, E.M.Van Veldhuizen, W.R.Rutgers, G.M.Kroesen] // J. Phys. D: Appl. Phys. – 1999. – Vol. 32. – P. 1133 – 1145. **30.** Аристова Н.А. Иницирование химических реакций под действием электрического разряда в системе твердый диэлектрик – газ – жидкость / [Н.А. Аристова, И.М. Пискарев, А.В. Ивановский и др.] // Журнал физической химии. – 2004. – Т. 78, № 7. – С. 1326 – 1348. **31.** Шведчиков А.П. Удаление органических примесей в водных растворах под действием импульсного разряда / [А.П. Шведчиков, Э.В. Белоусова, А.В. Полякова и др.] // Химия высоких энергий. – 1993. – Т. 27, № 1. – С. 63 – 70. **32.** Malik M.A. Synergistic effect of pulsed corona discharges and ozonation on decolorization of methylene blue in water / [M.A. Malik, Ubaid-ur-Rehman, A. Ghaffar, K. Ahmed] // Plasma Sources Sci. Technol. – 2002. – Vol. 11. – P. 236 – 243. **33.** Кнэпп Р. Кавитация / Р.Кнэпп, Дж.Дейли, Ф.Хэммит. – М.: Мир. – 1974. – 668 с. **34.** Федоткин И.М. Использование кавитации в технологических процессах / И.М. Федоткин, А.Ф. Немчин. – К.: Вища шк. – 1984. – 68 с. **35.** Флинн Г. Физика акустической кавитации в жидкостях / Г. Флинн; под ред. У. Мезона. – М.: Мир. – 1967. – Т. 1: Физическая акустика. – С. 7 – 658. **36.** Маргулис М.А. Основы звукохимии (химические реакции в акустических полях): учеб. пособие для хим. и хим.-технол. спец. вузов / М.А. Маргулис – М.: Высш. шк. – 1984. – 272 с. **37.** Wang X. Degradation of rhodamine B in aqueous solution by using swirling jet-induced cavitation combined with H₂O₂ / [X. Wang, J. Wang, W. Guo, C. Wang] // J. Hazard. Mater. – 2009. – Vol. 169. – P.486 – 491. **38.** Асеев Д.Г. Детектирование ОН радикалов в процессе гидродинамической кавитации и в сонореакторе люминисцентными методами / [Д.Г. Асеев, Р.М. Кенжин, В.О. Стояновский и др.] // Современная химическая физика: XXIII симпозиум, 23 сентября-04 октября 2011 г.: тезисы. – Туапсе (Россия): Из-во МГУ, 2011. – С. 81 – 83. **39.** Barb W.G. Reaction of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide. The ferrous ion reaction / [W.G. Barb, J.H. Baxendale, P. George, K.R. Hargrave] // Trans. Faraday Soc. – 1951. – Vol. 47. – P. 462 – 475. **40.** Barb W.G. Reaction of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide. The ferric ion reaction / [W.G. Barb, J.H. Baxendale, P. George, K.R. Hargrave] // Trans. Faraday Soc. – 1951. – Vol. 47. – P. 591 – 599. **41.** Zakharov I.I. DFT-based thermodynamics of Fenton reactions rejects the “pure” aquacomplex models / [I.I. Zakharov, K.Yu. Kudjukov, V.V. Bondar et al.] // Computational and Theoretical Chemistry. – 2011. – Vol. 964. – P. 94 – 99. **42.** Sheng H.Lin. Fenton process for treatment of desizing wastewater / [H.Lin. Sheng, C.L. Cho] // Water Research. – 1997. – Vol. 31, № 8. – P. 2050 – 2067. **43.** Esplugas S. Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation / [S. Esplugas, J. Gimenez, S. Contreras et al.] // Water Research. – 2002. – Vol. 36, № 4. – P. 1034 – 1050. **44.** Долгоплоск Б.А. Генерирование свободных радикалов и их реакции / Б.А. Долгоплоск, Е.И. Тинякова. – М.: Наука. – 1982. – 252 с. **45.** John N.C. OH Formation in the photoexcitation of NO₂ beyond the dissociation threshold in the presence of water vapor / N.C. John, A.C. Shaun // J. Phys. Chem. – 1997. – № 101. – P. 4178 – 4184. **46.** Minaev B.F. Photochemical water decomposition in the presence of nitrogen dioxide in troposphere: density functional study with a symmetrized kohn-sham formalism / [B.F. Minaev, I.I. Zakharov, A.B. Tselichtev et al.] // ChemPhysChem. – 2010. – Vol. 11, № 18. – P. 4028 – 4034. **47.** Patent 6793903 United States of America. High temperature decomposition of hydrogen peroxide / Parrish C.F.; 21.09.04. **48.** Рудаков Е.С. Субстратная селективность и механизм окисления алканов пероксиазотистой кислотой / [Е.С. Рудаков, В.П. Третьяков, В.Л. Лобачев, Л.А. Минько и др.] // Теоретическая и эксперим. химия. – 2006. – Вып. 42, № 5. – С. 295 – 299.

49. Целищев О.Б. Фото-автокаталітична конверсія метану у метанол. Реактор для проведення процесу / О.Б. Целищев // Хімічна промисловість України. – 2010. – № 4(99). – С. 8 – 11. 50. Целищев А.Б. Установка для исследования процесса прямой конверсии метана в метанол в «мягких» условиях / А.Б.Целищев // Вопросы химии и химической технологи. – 2010. – № 4. – С. 35 – 37. 51. Філончук А.В. Установка для проведення прямої конверсії метану в метанол фото-автокаталітичним методом / [А.В. Філончук, О.Б. Целищев, М.Г. Лорія, І.І. Захаров] // Вісник СНУ. – 2010. – № 6(148). – С. 23 – 26.

Поступила в редколлегию 27.10.11

УДК 664.8.036.2:665.347.8

П.В. ГУРСЬКИЙ, канд. техн. наук, доц. ХНТУСГ ім. П. Василенка, Харків
Д.О. БІДЮК, асист. ХНТУСГ ім. П. Василенка, Харків
Ф.В. ПЕРЦЕВОЙ, докт. техн. наук., проф. ХДУХТ, Харків

ДОСЛІДЖЕННЯ ЗМІН ЛІПІДІВ ЯДРА СОНЯШНИКОГО НАСІННЯ ЗА ЙОГО ГІДРОТЕРМІЧНОЇ ОБРОБКИ

В статті наведені дослідження впливу гідротермічної обробки ядра соняшникового насіння з метою видалення максимально можливої кількості фенольних сполук на показники якості його жиру. Показано вплив різних факторів обробки на кислотне та пероксидне число, а також вивчено жирнокислотний склад олії обробленого ядра.

В статье приведены исследования влияния гидротермической обработки ядра подсолнечникового семени с целью удаления максимально возможного количества фенольных соединений на показатели качества его жира. Показано влияние разных факторов обработки на кислотное и перекисное число, а также изучен жирнокислотный состав масла обработанного ядра.

The goal of the research was to determine the influence of hydrothermal treatment on the quality of sunflower seed kernels oil, to remove the maximum amount of phenolic compounds. It shows the influence of various factors on acid value, peroxide value, and also studied the fatty acid composition of oil processed by the kernel.

Постановка проблеми в загальному вигляді та її зв'язок з важливими науковими чи практичними завданнями. Насіння соняшника є основною олійною сировиною на Україні. Згідно з відомою класифікацією [1], окремо виділяють кондитерський тип соняшника, що є великонасінневою формою цієї культури зі специфічними властивостями та якістю насіння.